

Ethylene oxide prepd. by oxidn. of ethylene - using catalyst contg. silver, barium, potassium and caesium

JP50095213 A 19750729 DW1975-47 *

JP82041472 B 19820903 DW1982-39

Priority 1973JP-0143929 19731226

Abstract: JP50095213 A Ethylene oxide (I) was prepd. by oxidn. of $\text{CH}_2\text{:CH}_2$ with O over AgaBabKcCSd catalyst (a-d = at. ratio; when a = 100, b = 1-100, c = 0.001-0.1, d = 0.001-0.1, d/c = 0.1-100). In an example, 67 g BaCO_3 , 2 ml 3% K_2SO_4 , and 10 ml 2% CsOH were added to an aq. soln. of Ag lactate (prepd. from 880 g 40% lactic acid and 400 g Ag_2O) and 1 l, Alundum was soaked in the mixt. for 10 min, dried, calcined 3 hr at 150-200 degrees, filled in a stainless steel tube and heated in the air at 250 degrees to give 100:10:0.02:0.04 Ag-Ba-K-Cs catalyst. A gas mixt. of 12% $\text{CH}_2\text{:CH}_2$, 6% O, 0.2 ppm I in CO_2 and N was passed through the catalyst at 250 degrees to give I with 15% conversion and 76.7% selectivity.

Patent assignee: (JAPC) JAPAN CATALYTIC CHEM IND CO

Accession Codes 1975-77793W [47]

BEST AVAILABLE COPY



特 許 公 報

昭和48年12月26日

(2,000円)

特許庁長官 青 藤 文 雄

1. 発明の名称

エチレンの製造方法

2. 発明者

神奈川県川崎市川崎区伊勢町9-7-102
中 井 孝 彦

(ほか2名)

3. 特許出願人

大阪府大阪市東区南船場5丁目ノ番地
(462) 日本触媒化学工業株式会社
代表取締役 北 野 清 一

4. 代理人

東京都千代田区千代田1丁目2番2号 千-100
日本触媒化学工業株式会社 東京支社内
平 井 清 夫
電話 東京 502-1651

①9 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-95213

⑬公開日 昭50.(1975) 7.29

⑭特願昭 48-143929

⑮出願日 昭48.(1973) 12.26

審査請求 未請求 (全 5頁)

庁内整理番号

6761 43
6518 4A

⑤2日本分類

16B421
13C141⑤1 Int. Cl²C07D301/10
C07D303/04

1. 発明の名称

エチレンの製造方法

2. 特許請求の範囲

エチレンを分子状態素で接触を相俟して
触媒エチレンを製造するに於て、触媒の構成
金属元素および原子比が一様式
$$Aa.Bb.Cc.Dd$$
(式中、a、b、c、およびdはそれぞれ銅、バ
リウム、カリウムおよびセシウムの原子数を
示し、a=1.00として、b=1~1.00、
c=0.001~0.1、d=0.001~0.1の
範囲を跨ぐ。ただし、d/c=0.1~1.00と
する。)で示される触媒組成物を使用するこ
とを特徴とする触媒エチレンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、エチレンを分子状態素により接
触を相俟して触媒エチレンを製造する方法
に於て、特にその際使用される触媒に関する

ものである。

工業的にエチレンを分子状態素により触媒を相俟
化することにより、触媒エチレンを製造するに
使用される触媒はその性能として高活性かつ高選
択性とともに長時間の寿命が長いことが要求される。
一般には貴族法、触媒および含炭素の方法で銀を
担持した触媒が使用される。公知の方法では銀単
独からなる触媒が使用される場合もあるが、多く
は反応促進剤として種々の金属や化合物、例を
挙げればバリウム、カルシウム、炭素リチウム、
セシウム、水酸化鉄、水酸化ニッケル等のア
ルカリおよびアルカリ土類元素の化合物、遷移元
素の各種化合物等を含む触媒が使用される。
そして、これまでこれらの反応促進剤を添加した
触媒に於て多くの報告が出されている。
たとえば特公昭40-4605号公報には銀とアルカ
リ金属の触媒、特公昭41-1095号公報には銀とアルカリ土類金属化合物の触媒、また特公
昭44-3807号公報には銅とアルミニウム化合物
および銅化合物の触媒をそれぞれ使用すること

が記載されている。

しかしながら、これまでのところそれぞれかなりの活性、選択性、触媒の寿命を達成しているがまだ充分とは言えない。特に反応促進剤に関してはそれより加した触媒が必ずしも良好な選択性を示していない。中でも、アルカリ、アルカリ土類金属元素、あるいはそれらの化合物は古くから活性、選択性向上に効果あるものとして数多くの研究がなされ、多くの報告が出されているがまだ改良するべき点が多い。たとえば、添加元素あるいは、化合物の選定、添加方法の改良、触媒添加量の検討等である。

本発明者等はこれ等の点を鋭意検討した結果、銀または銀化合物にバリウム、セシウムを適当な割合で触媒添加した触媒組成物はすぐれた酸化エチレン用触媒として作用することを見出し本発明を完成した。

本発明は、エチレンを分子状酸素で触媒相酸化して酸化エチレンを製造するに際し、触媒の組成金属元素および原子比が

一般式 $A g_a B a_b E_c C s_d$

(式中、 a 、 b 、 c および d はそれぞれ銀、バリウム、カリウムおよびセシウムの原子数を示し、 $a=100$ として $b=1\sim100$ 、 $c=0.001\sim0.1$ 、 $d=0.001\sim0.1$ の範囲を要する。ただし $d/c=0.1\sim100$ とする。)

で示される触媒組成物を使用することを特徴とする酸化エチレンの製造方法である。また、触媒中の酸素含有量は触媒製造中に形成される金属酸化物あるいは複合金属酸化物中の酸素量により定まる。

本発明による触媒は、上記範囲で規定されるすべての触媒が使用できるが、好ましくは $a=100$ として $b=5\sim50$ 、 $c=0.001\sim0.05$ 、 $d=0.005\sim0.1$ で $d/c=0.1\sim40$ の場合であり、このような場合非常に高い選択率を示す。

すなわち、本発明にかかる触媒は、特定の元素から組成されかつその組成元素が特定の原子比内にある時にその優れた性能が発揮される。したがって、後述する比較例より明らかなように、たと

えば組成を組成する金属元素が本発明の触媒を構成する金属元素と同じであつても、 a/c に対する金属元素の割合が本発明の範囲を逸脱すると酸化エチレンへの選択率は著しく低下する。

たとえば本発明の触媒において後述する比較例1に示すように、 a/c の組成金属元素およびその原子比が本発明と同じであつても、 d/c が本発明の範囲外にある場合には選択率は73.0%にすぎない。また、比較例2に示すように、組成金属元素および d/c が本発明と同じ範囲内であつても、組成金属元素の銀に対する原子数の割合が本発明の範囲外にある場合には選択率は70.1%にすぎない。

本発明の触媒を使用した場合の触媒は、従来の触媒と比較して酸化エチレン生成の選択性が高いことである。たとえば、後述の実施例1に示す触媒の場合エチレン1.2容積分、酸素6容積分、残り二酸化炭素、窒素等の不活性ガス、さらに二酸化エチレン0.2 ppmからなる原料混合ガスを使用し、圧力2.0kg/cm²、空間速度7000 hr⁻¹、反応

温度251℃で240時間連続でエチレンの转化率15.8%、酸化エチレン選択率76.7%と定まっていたが反応性が得られることが認められた。

このように、本発明の触媒を使用した場合、その詳細な触媒反応機構は不明であるが、銀または銀化合物に、従来公知のアルカリ、アルカリ土類金属元素またはその化合物を各々単独に添加したものとは明らかに異なっていることから、銀または銀化合物にバリウム、カリウム、セシウム元素または化合物を適当な割合で触媒添加した触媒においては、銀および反応促進剤として添加した金属元素またはそれらの化合物とが各々相対的に作用しあう性能を発揮したものと考えられる。

したがって、本発明の触媒において、触媒の組成金属元素は各々この分野で公知であるにもかかわらず、かかる優れた酸化エチレン生成の選択性を示すこと、組成金属元素各々の原子数の割合が重要な因子であることはいずれまでもない。

本発明において触媒の組成金属元素の原料として使用される銀または銀化合物には、銀元素や銀

金属のいわゆる苛性の銀、白金、銅、炭化銀、銅、銀の無機錯体および化合物、シウロ酸銀、乳糖銀の有機錯体のいかなるものも使用できる。また、バリウムは、炭化物、水素化物、無機塩または有機塩として使用されるが、例えば、炭化バリウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、シウロ酸バリウム、乳糖バリウム等が、カリウムとしては炭化物、水素化物、無機塩または有機塩として使用されるが、たとえば炭化カリウム、炭酸カリウム、硫酸カリウム、水素化カリウム、炭酸カリウム、硫酸カリウム、酢酸カリウム、シウロ酸カリウム、乳糖カリウム等が、セシウムとしては、炭化物、水素化物、無機塩、有機塩として使用されるが、たとえば炭化セシウム、炭酸セシウム、硫酸セシウム、水素化セシウム、硫酸セシウム、酒石酸水素セシウム、乳糖セシウム等がそれぞれ必要である。

本発明で用いられる触媒は、担持しなくても使用できるが、この分野で公知の多孔性無機担体に吸着法や含浸法等で担持して使用するのが好まし

い。これに炭化カリウムおよび水素化セシウムの水素源をとり、ついで担体として α -アルミナ担体を溶着し、これを切り分けて乾燥し、150~250℃で2~12時間加熱することにより触媒が得られる。得られた触媒は、100℃につき毎10~30gを含有する。また、破砕法としてはペースト状の炭化銀に炭酸バリウムを加え、これに硫酸カリウム、硫酸セシウムの水素源を加え、よく攪拌した α -アルミナ担体を加え、担体表面に吸着し、乾燥した後100~250℃で2~12時間加熱することにより触媒が得られるものである。破砕法や破砕法等で製造した担持触媒は、そのほかに加熱し空気を吸着してから使用するのが好ましい。

本発明の触媒による反応条件として適当な条件は、反応温度は180~350℃、好ましくは200~300℃、反応圧力は2~40kg/cm²、空間速度は3000~10000 hr⁻¹、好ましくは5000~8500 hr⁻¹が必要である。

触媒上を通過せしめる原料混合ガス組成は、エ

チレンの担体として、 α -アルミナ、炭酸アルミナ、アルミナシリケートおよびシリコンカーバイド等が好適であり、担体の比表面積1m²/g以下、粒径 $\frac{1}{8}$ ~ $\frac{1}{4}$ インチ、多孔率10~300 μ 、気孔率20~45%の球状ないし不定形のものを使用するのが好ましい。

本発明にかかる触媒の製造方法としては、たとえ担体組成成分元素のそれぞれの金属元素について、生成によつて触媒生成物を形成することが可能な炭化物、水素化物、無機塩および有機塩、さらにオキシドやその塩などの形のものを触媒物質の原料として用い、水素源または損失可能な有機体などによつて適当な組成比で担持した担体スラリー液を作り、含浸法では溶媒中に担体物質を浸漬した後、溶媒を切り乾燥して担持せしめる。破砕法では溶媒スラリー中に担体物質を加えよく攪拌し、乾燥させ担体上に触媒を破砕させる。

より具体的に本発明における触媒の製造方法の例をあげると、含浸法としては炭化銀と乳糖とを反応させて得た乳糖銀水素源に炭酸バリウムを加

え、これに炭化カリウムおよび水素化セシウムの水素源をとり、ついで担体として α -アルミナ担体を溶着し、これを切り分けて乾燥し、150~250℃で2~12時間加熱することにより触媒が得られる。得られた触媒は、100℃につき毎10~30gを含有する。また、破砕法としてはペースト状の炭化銀に炭酸バリウムを加え、これに硫酸カリウム、硫酸セシウムの水素源を加え、よく攪拌した α -アルミナ担体を加え、担体表面に吸着し、乾燥した後100~250℃で2~12時間加熱することにより触媒が得られるものである。破砕法や破砕法等で製造した担持触媒は、そのほかに加熱し空気を吸着してから使用するのが好ましい。

本発明において用いられる分子状の原料としては、エチレン、プロパン、ブタンおよび高化エチレンの形で有効に使用される。

この触媒は、一般に担体担持床で用いられるが、流動床でも使用できる。

以下に実施例および比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は主旨に反しない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、本文および実施例と比較例中の変化率、選択率は次式によつて算出されたものである。

$$\text{変化率(\%)} = \frac{\text{変化したエチレンのモル数}}{\text{原料ガス中のエチレンのモル数}} \times 100$$

$$\text{選択率(\%)} = \frac{\text{炭化エチレンに変化したエチレンのモル数}}{\text{変化したエチレンのモル数}} \times 100$$

実施例 1

酸化銀 400g と 40% 硝酸水溶液 880g とを反応させて得た硝酸銀水溶液に、硝酸バリウム 67g、3.0% 硝酸カリウム水溶液 2ml、2% 硝酸セシウム水溶液 10ml を加え増粘する。得られた溶液に細孔径 20~200μ、細孔率 35~45%、粒径 1/4 インチの球状アラシダム 1g を混入し、10 分間撹拌を切つた後密閉し、これを 150~200℃ で 3 時間焼成した。

このようにして得られた触媒を、内径 33mm、長さ 6m のステンレス製反応管に充填し空気流通下 250℃ で有機物を完全に分解させた。この触媒の組成元素および原子数は表 1 に示すとおりであつた。

つきにエチレン 1.3 容積%, 酸素 6 容積%, 残り二酸化炭素および窒素等の不活性ガス、さらに二酸化エチレン 0.2 ppm を添加した原料混合ガスを前記反応管に導入し、反応圧力 20kg/cm²、空間速度 2000 hr⁻¹、反応温度 251℃ で反応させた。その結果 240 時間後で表 1 に示す結果を得た。

実施例 2~8

実施例 1 と同じような方法により触媒を焼成する金属元素の原子比をいろいろ変えたものについて、表 1 に示すような条件で反応を行つたところ表 1 に示すような結果を得た。

比較例 1 および 2

硝酸カリウムと硝酸セシウムの添加量を表 1 に示す以外は実施例 1 と同様の操作を行い、表 1 に示すような触媒組成物を得た。この触媒組成物を用いて、実施例 1 において反応温度を世にした以外は同じ条件で反応を行つたところ表 1 に示すような結果を得た。

試料番号	組成元素原子比 (原子比)				反応温度 (℃)	空間速度 (hr ⁻¹)	エチレン (容積%)	酸素 (容積%)	二酸化エチレン (ppm)	反応時間 (時間)	エチレン (容積%)	酸素 (容積%)	二酸化エチレン (ppm)	触媒組成物 (g)
	Ag	K	Cs	Ba										
1	100	0	0	0	251	2000	1.3	6	0.2	240	1.3	6	0.2	74.7
2	100	0	0	0	251	2000	1.3	6	0.2	240	1.3	6	0.2	74.0
3	100	0	0	0	251	2000	1.3	6	0.2	240	1.3	6	0.2	74.5
4	100	0	0	0	251	2000	1.3	6	0.2	240	1.3	6	0.2	74.4
5	100	0	0	0	251	2000	1.3	6	0.2	240	1.3	6	0.2	74.6
6	100	0	0	0	251	2000	1.3	6	0.2	240	1.3	6	0.2	74.7
7	100	0	0	0	251	2000	1.3	6	0.2	240	1.3	6	0.2	74.7
8	100	0	0	0	251	2000	1.3	6	0.2	240	1.3	6	0.2	74.5
9	100	0	0	0	251	2000	1.3	6	0.2	240	1.3	6	0.2	74.5
10	100	0	0	0	251	2000	1.3	6	0.2	240	1.3	6	0.2	74.0

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

代理人 平井 渉 夫

昭和49年3月18日

5 添付書類の目録

- | | |
|-----------|-----|
| (1) 明細書 | 1 通 |
| (2) 補正書 | 1 通 |
| (3) 委任状 | 1 通 |
| (4) 特許説明本 | 1 通 |

特許庁長官 斎藤英雄 殿

6 前記以外の発明者

大阪府吹田市高城町9-3
 松田 一夫
 神奈川県横浜市鶴見区獅子ヶ谷町9-5-1
 黒沢 俊彦

1 案件の表示

昭和48年特許第143929号

2 発明の名称

酸化エチレンの製造方法

3 補正をする者

特許出願人

大阪府大阪市東区高麗橋5丁目ノ番地

(462) 日本触媒化学工業株式会社

代表取締役 北野 一

4 代理人

東京都千代田区内幸町ノ丁目2番2号

日本触媒化学工業株式会社 東京支社内

平井 清夫

5 補正の対象

明細書「発明の詳細な説明」の欄

6 補正の内容

(1) 明細書第3頁第14行

「バリウム、セシウムを」とあるのを、

「バリウム、カリウムおよびセシウムを」と補正する。